

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
24 Декабря 2003 (24.12.2003)

(10) Номер международной публикации:
WO 03/106961 A2

(51) Международная патентная классификация⁷:
G01N

(21) Номер международной заявки: PCT/RU03/00267

(22) Дата международной подачи:
17 июня 2003 (17.06.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2002116052 18 июня 2002 (18.06.2002) RU

(71) Заявители (для всех указанных государств, кроме (US): УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ [RU/RU]; 620219 Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62 (RU) [URALSKY GOSUDARSTVENNIY EKONOMICHESKY UNIVERSITET, g. Ekaterinburg (RU)]; ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ИВА» [RU/RU]; 620219 Е, ул. 8 Марта, д. 62 (RU) [OBSHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE VNEDRENCHESKOE PREDPRIYATIE «IVA», Ekaterinburg (RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): БРАЙНИНА Хьена Залмановна [RU/RU]; 620007 Екатеринбург, ул. А.Валека, д. 12, кв. 11 (RU) [BRAI-NINA, Hiena Zalmanovna Ekaterinburg (RU)];

ИВАНОВА Алла Владимировна [RU/RU]; 620087 Екатеринбург, ул. Щербакова, д. 3, корп. 2, кв. 24 (RU) [IVANOVA, Alla Vladimirovna, Ekaterinburg (RU)]; МАЛАХОВА Наталья Александровна [RU/RU]; 620055 Екатеринбург, ул. Высоцкого, д. 2, кв. 70 (RU) [MALAKHOVA, Natalya Aleksandrovna, Ekaterinburg (RU)]; СТОЖКО Наталия Юрьевна [RU/RU]; 620072 Екатеринбург, ул. А.Валека, д. 12, кв. 11 (RU) [STOZHKO, Nataliya Yurievna, Ekaterinburg (RU)]; САРАЕВА Свет-лана Юрьевна [RU/RU]; 620142 Екатеринбург, ул. Шмидта, д. 50, корп. 2, кв. 2 (RU) [SARAEVA, Svetlana Yurievna, Ekaterinburg (RU)]; КОЗИ-ЦИНА Алиса Николаевна [RU/RU]; 620014 Екатеринбург, пер. Северный, д. 5, кв. 2 (RU) [KOZITSINA, Alisa Nikolaevna, Ekaterinburg (RU)]; АЛЁШИНА Людмила Викторовна [RU/RU]; 620137 Екатеринбург, ул. Советская, д. 58, кв. 186 (RU) [ALESHINA, Ludmila Vikto-rovna, Ekaterinburg (RU)]; ШАЛЫГИНА Жанна Викторовна [RU/RU]; 620032 Свердловская обл., Ревда, ул. Энгельса, д. 54а, кв. 78 (RU) [SHALY-GINA, Zhanna Viktorovna, Revda (RU)].

(74) Агент: СКИБНЕВСКИЙ Андрей Юрьевич; 113834 Москва, Раушская наб., д. 4/5 (RU) [SKIB-NEVSKY, Andrei Yurievich, Moscow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): BR, CN, KR, US, ZA.

(84) Указанные государства (регионально): европей-ский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, [Продолжение на след. странице]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(57) Abstract: The invention relates to electrotechnical analysis methods. The inventive method consists in producing a polymeric base and coating said base with a graphite-containing material modified by chemical reagents which form water-insoluble microcrystalline deposits on the surface or in the working zone of the electrode.

[Продолжение на след. странице]



WO 03/106961 A2



EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

Опубликована

Без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта.

(57) Реферат: Способ изготовления электрода для электрохимического анализа

Изобретение относится к области электрохимических методов анализа.

Способ изготовления включает изготовление основы из полимерного материала и нанесение на основу графитсодержащего материала, модифицированного химическими реагентами образующих на поверхности или в объеме рабочей зоны электрода воднонерастворимые осадки мелкокристаллической структуры.

Способ изготовления электрода для электрохимического анализа

5 Изобретение относится к области электрохимических методов анализа, в частности к анализу состава раствора и может использоваться в химической, металлургической, пищевой промышленности, медицине, экологии, и, в частности, для контроля состава природных, сточных вод, биологических объектов, пищевых продуктов, диагностики
10 заболеваний.

 Известен способ изготовления электродов для электрохимического анализа, включающий осаждение ртутной пленки на электроды из графитовых материалов или иридия (Патент США 5942103, G01N27/26). Способ имеет следующие недостатки:
15 необходимость дополнительной стадии осаждения ртутной пленки перед анализом, высокая токсичность растворов солей ртути и самой ртутной пленки, полученной электроосаждением.

 Известен способ, включающий нанесение коллоидного золота смешанного с катионообменным полимером на поверхность
20 углеродного электрода, изготовленного методом трафаретной печати либо стеклоуглеродного электрода (Патент США 5468366, G01N 27/26).

Использование известного электрода позволяет определять лишь ионы свинца. В данном способе высокий предел обнаружения - 10 мкг/л.

Известен способ изготовления электродов для электрохимического определения тяжелых металлов в различных объектах (сточные и природные воды, биологические объекты, продукты питания, воздух). Для определения используют электрод, изготовленный нанесением на углеродную поверхность полимера, содержащего ртуть, соединения ртути или соли ртути (Патент США 5672257, G01N 27/26). Однако известный способ имеет следующие недостатки: высокий предел обнаружения - 50 мкг/л. Многие объекты, такие как питьевая и природная вода содержат тяжёлые металлы в малом количестве на уровне 1-10 мкг/л, поэтому определение свинца в этих объектах с использованием предложенного электрода невозможно. Также недостатком является использование в процессе изготовления электрода и в анализе объектов ртути и растворов с высоким содержанием растворимых солей ртути (12 г/л).

Известен способ изготовления электродов в котором изготавливают графитсодержащие электроды, модифицированные оксидом ртути HgO (WO 98/58249A1, G01N 27/34). Однако предложенная в способе технология модифицирования оксидом ртути очень сложна. Хлорид ртути растворяют в этаноле, смешивают с

угольным порошком, тщательно перемешивают. К этой смеси добавляют 1,5 М NaOH для осаждения на графитовых частицах оксида ртути. Последняя стадия трудновоспроизводимая, поскольку реакция должна проходить при высокой степени адсорбции оксида ртути на графитовых частицах. В тех случаях, когда смесь имеет желтый оттенок оксида ртути, осадок растворяют добавлением кислого раствора, затем переосаждают. Полученную смесь фильтруют и высушивают. Полученный порошок с адсорбированными частицами оксида ртути смешивают с полимерной матрицей, изготавливают электрод и полимеризуют. Для снижения предела обнаружения изготовленных таким образом электродов необходима полировка рабочей поверхности. К тому же оксид ртути растворим в кислых средах, что приводит к загрязнению отработанных растворов ионами ртути.

Наиболее близким техническим решением служит способ изготовления электрода для электрохимического анализа, включающий нанесение на основу графитсодержащего слоя и его модифицирование растворами химических реагентов (Патент РФ № 2124720. Бюл.№1, 1999). Недостатками такого способа являются сложность автоматизации замены рабочего электрода в случае использования толсто пленочных электродов из-за недостаточной гибкости электрода и нарушения целостности покрытия при изгибе электрода в процессе его

- замены. В случае использования графитовой нити такая автоматизация возможна, однако процесс модифицирования графитовой нити сложен и длителен (последовательное вымачивание в разных растворах в течение 5 часов, затем сушка), а при анализе графитовая нить быстро намокает и анализируемый раствор попадает в контактные механизмы, что приводит к снижению чувствительности и искажению полученных результатов. При использовании модифицированной графитовой нити круг определяемых элементов ограничен (свинец и кадмий).
- 10 Изобретение направлено на упрощение технологии изготовления электродов, расширение спектра определяемых веществ (возможность определения ионов металлов: меди, свинца, олова, кадмия, цинка, никеля, хрома, марганца, молибдена, вольфрама, селена, сурьмы, ртути, мышьяка, урана; анионов: сульфидов, хлоридов и др.; органических
- 15 веществ, таких как мочевины, фенолы, фенотиазины и др., снижение стоимости электрода, снижение предела обнаружения, улучшение метрологических характеристик электродов, увеличение продолжительности жизни и срока их хранения, расширение возможностей использования.
- 20 Данная техническая задача решается тем, что в качестве основы используют полимерные плёночные материалы, а перед модифицированием в один или каждый раствор химического реагента

дополнительно вводят органический растворитель для образования мелкокристаллической структуры осадка, а также тем, что в один из растворов химических реагентов дополнительно вводят ионнообменный полимер.

- 5 По другому варианту исполнения задача решается тем, что, в качестве основы используют полимерные плёночные материалы, а модифицирование графитсодержащего слоя осуществляют до его нанесения на основу путём введения в объем графитсодержащей композиции органического раствора, содержащего водонерастворимый
- 10 модификатор, полученный экстракцией или растворением в органическом растворителе.

Указанные отличия существенны. Применение в качестве основы полимерных материалов в совокупности с модифицированием графитсодержащего покрытия приводящего к образованию

15 мелкокристаллической структуры повышает гибкость, прочность и чувствительность электрода, что позволяет использовать такой электрод в автоматических устройствах с системой перемотки электрода. Кроме того, мелкокристаллическая структура снижает предел обнаружения.

На фиг.1 представлен общий вид электрода, где

- 20 1- гибкая полимерная пленка
- 2- гибкий графитсодержащий слой
- 3- рабочие зоны долгоживущего электрода

4- изолированные участки.

На фиг.2 – вариант изготовления электрода, где

1 - основа, 2 – графитсодержащий слой,

3 - слой изолятора, 4 - рабочая поверхность электрода.

5 На фиг.3 приведены дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы свинца и кадмия.

На фиг.4 представлены дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы ртути.

На фиг.5. приведены хроноамперограммы мочевины.

10 На фиг.6 приведены производные вольтамперограммы свинца и кадмия.

На фиг.7 приведены дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы свинца.

На фиг.8 приведены производные вольтамперограммы цинка.

15 Способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример1. На длинную гибкую плёнку полиэстра толщиной 0.1 мм наносят графитсодержащие чернила в виде сплошной дорожки. После отверждения нерабочие зоны электрода изолируют в соответствии с фиг.1 . На рабочие зоны наносят последовательно микропипеткой 5 мкл 0.2% водного раствора диэтилдитиокарбомината натрия и 5 мкл водно-спиртового раствора, содержащего 1 г/л ионов ртути(II). Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного

20

нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется мелкокристаллическое воднонерастворимое соединение — диэтилдитиокарбаминат ртути.

Анализ раствора проводят методом анодной инверсионной вольтамперометрии в дифференциальноимпульсном режиме. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка. После проведения 8-10 анализов электрод прокручивается устройством с целью замены рабочей поверхности.

Дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы свинца и кадмия приведены на фиг.3, где

1 - питьевая вода

2 - питьевая вода + 2 мкг/л кадмия + 5 мкг/л свинца

3 - питьевая вода + 4 мкг/л кадмия + 10 мкг/л свинца.

В результате анализа в питьевой воде найдено 1.73 мкг/л кадмия с ошибкой определения 2.59 % и 5.27 мкг/л свинца с ошибкой определения 3.31 %.

Пример2. Готовят смесь графитового порошка 70% и эпоксидной смолы 30%. Смесь наносят на основу из стеклотекстолита толщиной 0.5 мм. После отверждения графито-эпоксидной пасты нерабочую зону электрода изолируют согласно рис.2. На рабочую зону, которая уже представляет собой графито-эпоксидную композицию, наносят последовательно микропипеткой 5 мкл 0.001% водного раствора

водного раствора гидроксида натрия и 5 мкл 0.7% спиртового раствора никеля(II), содержащего 0.3% ионообменного полимера. Дают высохнуть при комнатной температуре. В результате последовательного нанесения двух растворов на поверхности электрода образуется
5 мелкокристаллическое воднонерастворимое соединение – гидроксид никеля (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке.

После чего проводят анализ раствора методом хроноамперометрии.

10 Электрод можно использовать для определения концентрации мочевины, органических тиолов.

На рис.5. приведены хроноамперограммы мочевины, где

1 – фоновый раствор

2 – 10^{-4} М мочевины;

15 3 - 2×10^{-4} М мочевины.

Пример 4. Готовят модифицированные графитовые чернила. Для этого берут метилизобутилкетон (МИБК), растворяют в нем пирролидиндитиокарбамат аммония. 0.1% раствор пирролидиндитиокарбамата аммония в МИБК смешивают с водным
20 раствором, содержащим 10 г/л ионов ртути и встряхивают в течение 10 минут. После этого отделяют органическую фазу и смешивают ее с графитсодержащими чернилами. Дают испариться растворителю и

полученные модифицированные чернила наносят на полиэстер толщиной 0.25 мм. Отверждают 1 час при температуре 70°C. После этого нерабочую зону электрода изолируют согласно фиг.2. В результате этих операций рабочая зона содержит мелкокристаллическое воднонерастворимое соединение – пирролидиндитиокарбаминат ртути. Поверхность модифицированного электрода перед анализом раствора дополнительно подвергают электрохимической подготовке. После чего проводят анализ раствора методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка.

Производные вольтамперограммы свинца и кадмия приведены на фиг.6, где

- 1 - питьевая вода
- 2 - питьевая вода + 2 мкг/л кадмия + 4 мкг/л свинца
- 3 - питьевая вода + 4 мкг/л кадмия + 8 мкг/л свинца.

В результате анализа в питьевой воде найдено 1.4 мкг/л и 3.2 мкг/л свинца.

Пример 5. Готовят модифицированные графитовые чернила. Для этого берут метилизобутилкетон (МИБК), растворяют в нем пирролидиндитиокарбамат аммония. 0.1% раствор пирролидиндитиокарбамата аммония в МИБК смешивают с водным раствором, содержащим 10 г/л ионов цинка и встряхивают в течение 10

минут. После этого отделяют органическую фазу и смешивают ее с графитсодержащими чернилами. Дают испариться растворителю и полученные модифицированные чернила наносят на полимерную основу из РЭМа толщиной 0.35 мм. Отверждают 1 час при температуре 70°C. После этого нерабочую зону электрода изолируют согласно рис.2. В результате этих операций рабочая зона содержит мелкокристаллическое воднонерастворимое соединение — пирролидиндитиокарбаминат цинка.

После чего проводят анализ раствора методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов меди, свинца, кадмия.

Дифференциально-импульсные (DP) вольтамперограммы свинца приведены на фиг.7, где

- 1 - питьевая вода
- 2 - питьевая вода + 2 мкг/л свинца
- 3 - питьевая вода + 4 мкг/л свинца.

В результате анализа в питьевой воде найдено 2.68 мкг/л свинца с ошибкой 14,5%.

Пример 6. Готовят модифицированные графитовые чернила. Для этого готовят 10% раствор 1-(о-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-пиримидинил-2)формаза в хлороформе и смешивают его с графитсодержащими чернилами. Полученные модифицированные

чернила наносят на полимерную основу из гибкого целлулоида толщиной 0.1 мм, дают испариться растворителю, затем отверждают 1 час при температуре 70°C. После этого нерабочую зону электрода изолируют согласно фиг.2. В результате этих операций рабочая зона

5 содержит мелкокристаллическое водонерастворимое соединение – 1-(о-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-пиримидинил-2)формаза.

После чего проводят анализ раствора методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Электрод можно использовать для определения концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка.

10 Производные вольтамперограммы цинка приведены на фиг.8, где

1- фоновый раствор

1 - фоновый раствор + водопроводная вода

2 - фоновый раствор + водопроводная вода + 20 мкг/л цинка

В результате анализа в водопроводной воде найдено 399 мкг/л цинка.

15 Преимущество заявляемого способа от известных состоит в том, что изготовленный таким способом электрод позволяет использовать его в автоматизированных системах анализа водных и других сред и упростить автоматизацию анализа.

Использование различных способов иммобилизации модификатора

20 на поверхности или в объеме электрода позволяет расширить спектр определяемых элементов, а также обеспечить экологическую безопасность отработанных растворов.

Формула изобретения

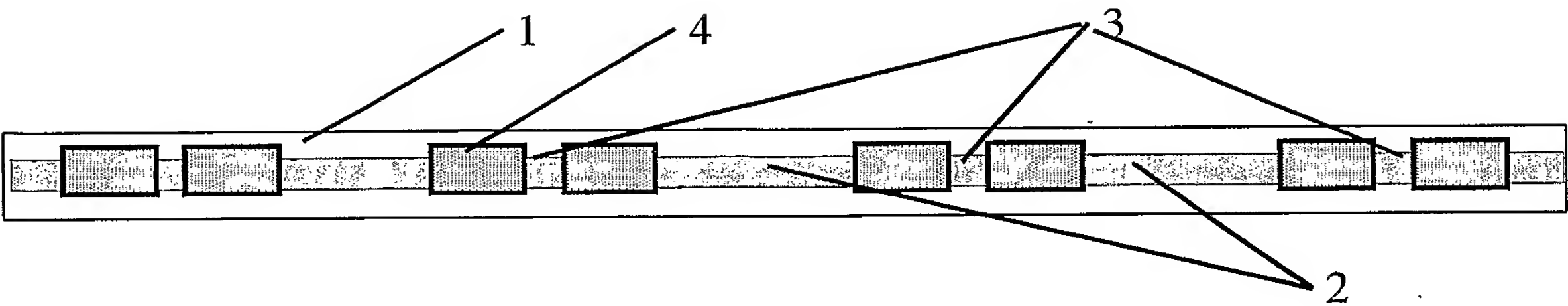
1.Способ изготовления электрода для электрохимического
5 анализа, включающий нанесение на основу графитсодержащего слоя и
его модифицирование растворами химических реагентов,
отличающийся тем что, в качестве основы используют полимерные
плёночные материалы, а перед модифицированием в один или каждый
раствор химического реагента дополнительно вводят органический
10 растворитель для образования мелкокристаллической структуры осадка.

2.Способ по п.1, отличающийся тем, что в один из растворов
химических реагентов дополнительно вводят ионнообменный полимер.

3.Способ изготовления электрода для электрохимического
анализа, включающий нанесение на основу графитсодержащего слоя и
15 его модифицирование растворами химических реагентов,
отличающийся тем, что, в качестве основы используют полимерные
плёночные материалы, а модифицирование графитсодержащего слоя
осуществляют до его нанесения на основу путём введения в объем
графитсодержащей композиции органического раствора, содержащего
20 воднонерастворимый модификатор.

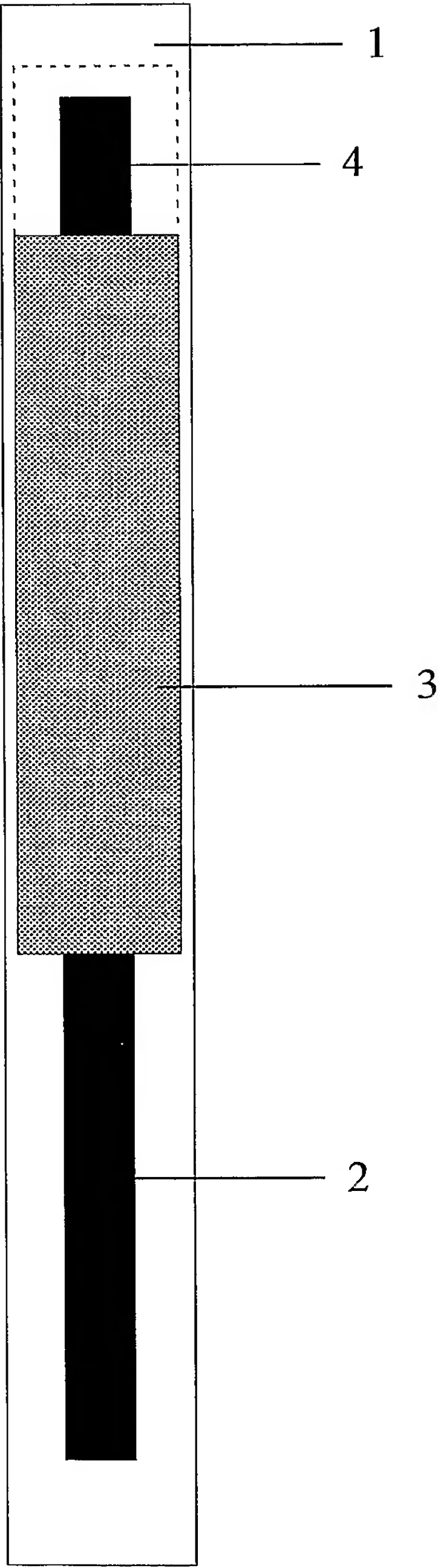
4.Способ по п.3, отличающийся тем, что воднонерастворимый модификатор получают экстракцией или растворением в органическом растворителе.

5.Способ по п.3, отличающийся тем, что в один из растворов химических реагентов дополнительно вводят ионнообменный полимер.

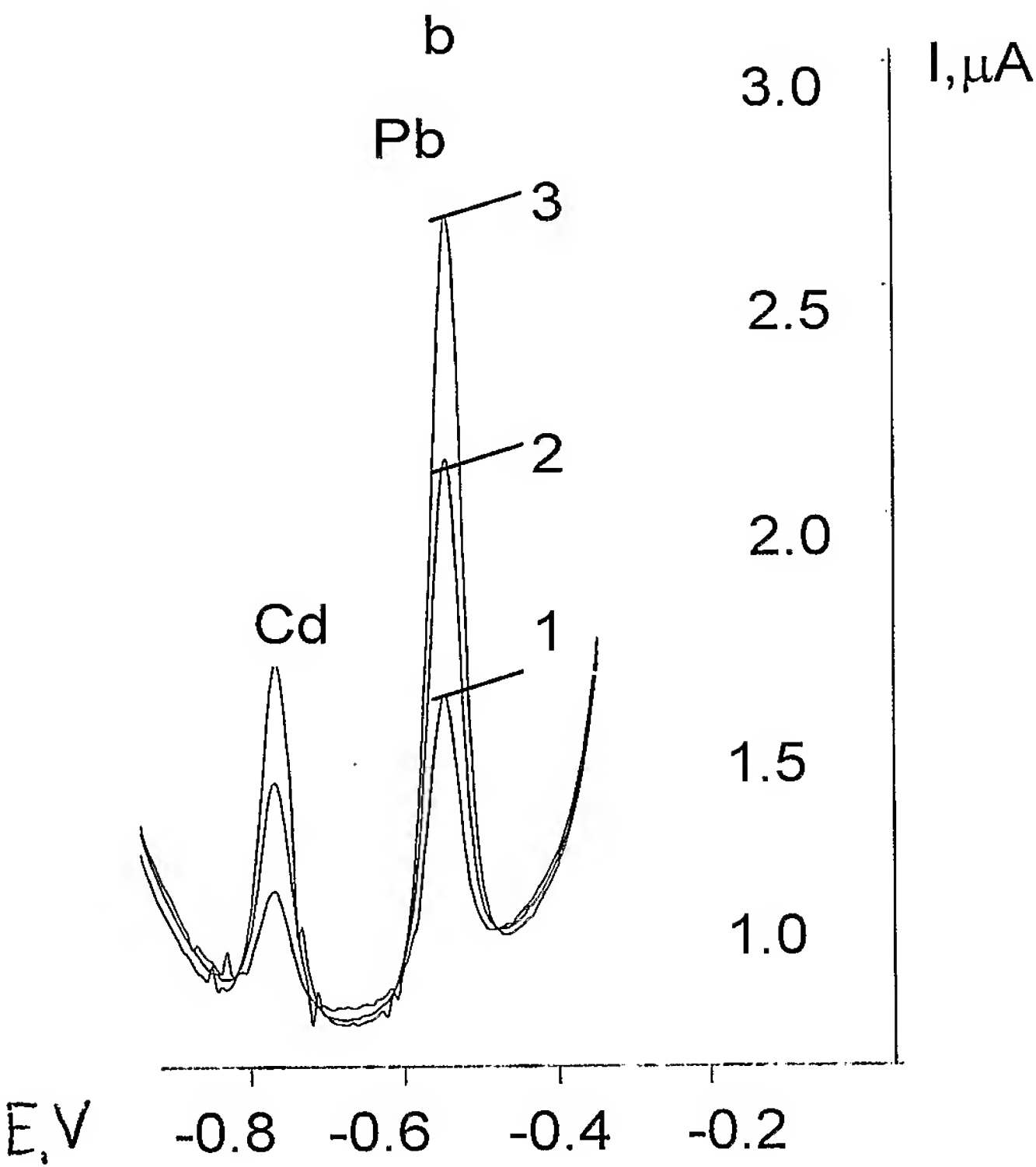


Фиг.1

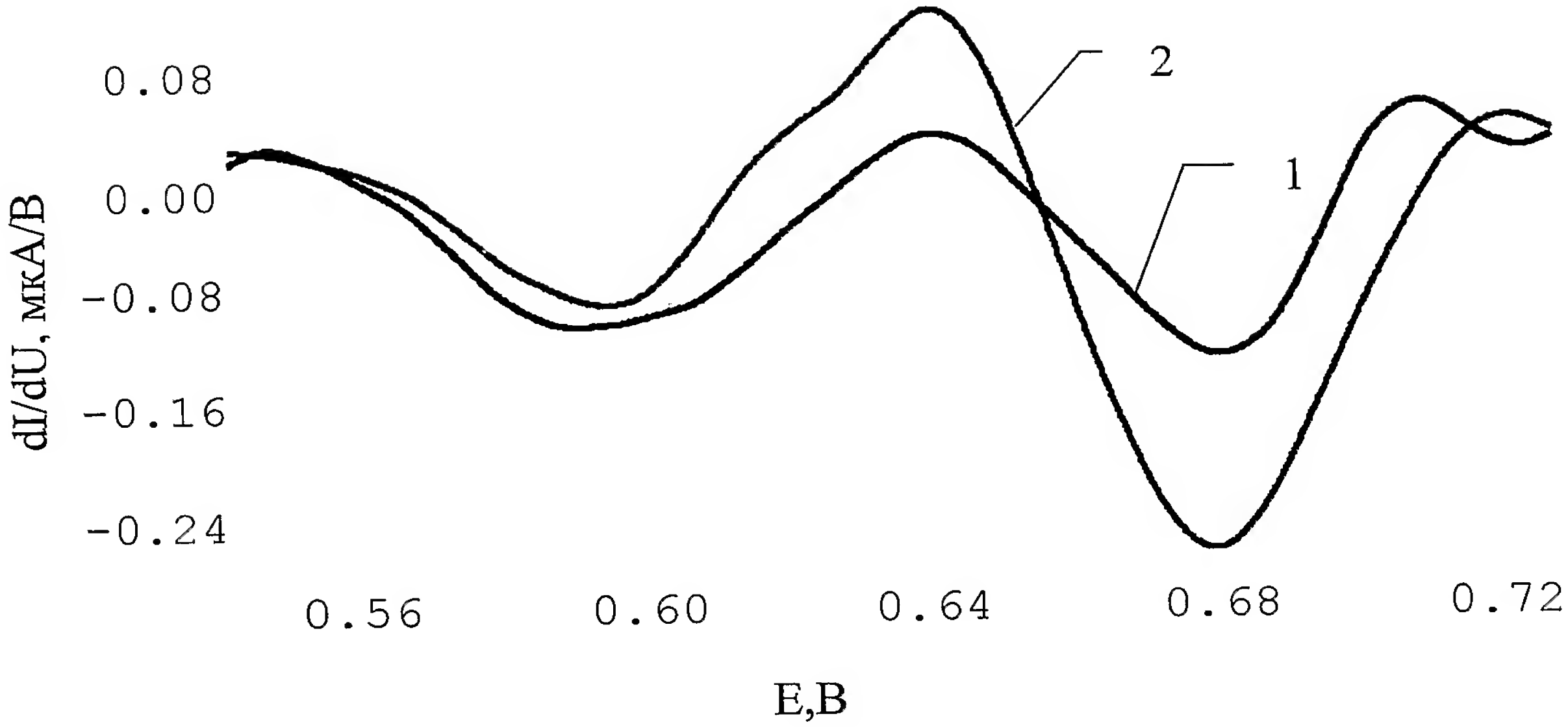
2/8



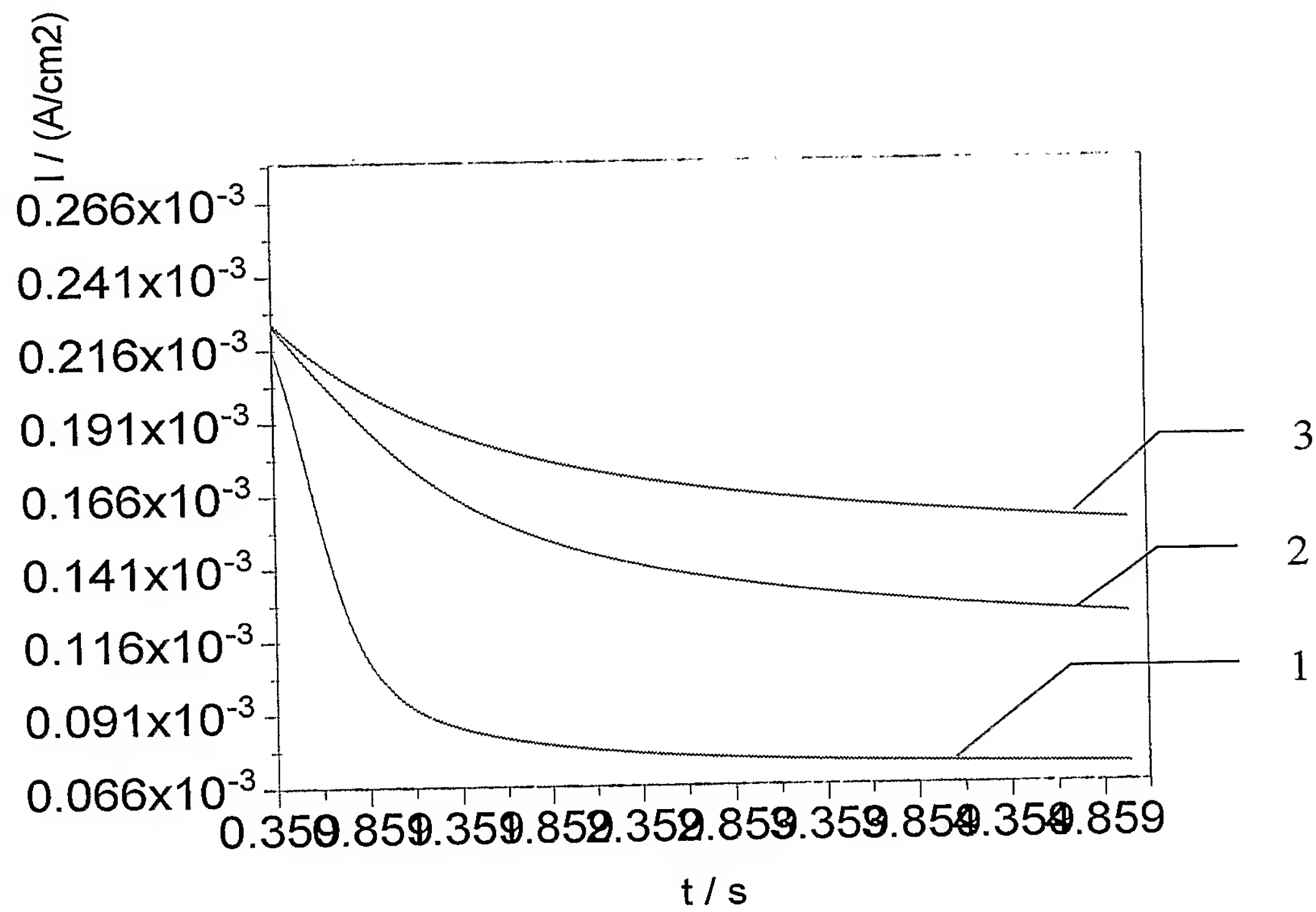
Фиг.2



Фиг.3

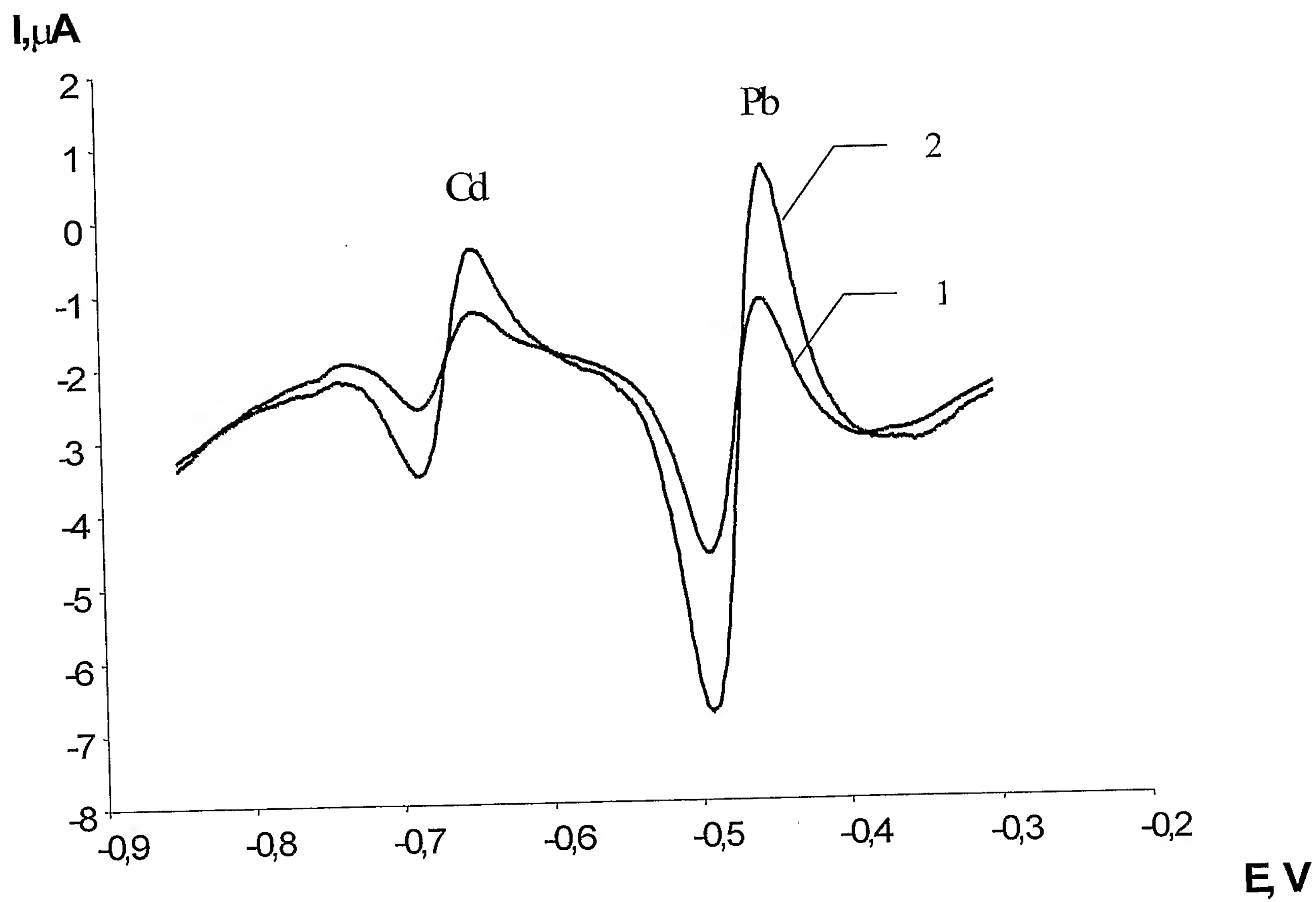


Фиг.4

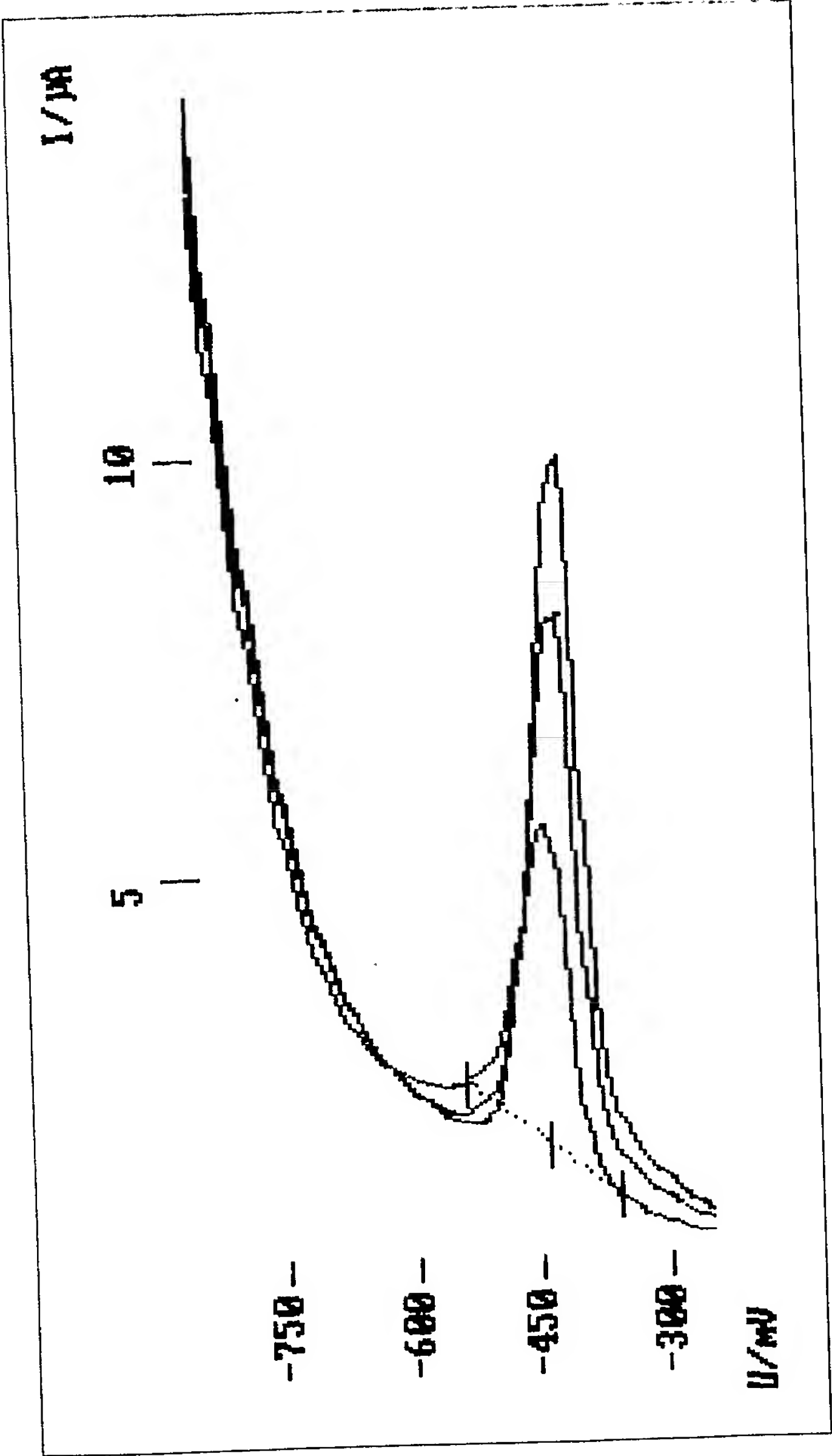


Фиг.5

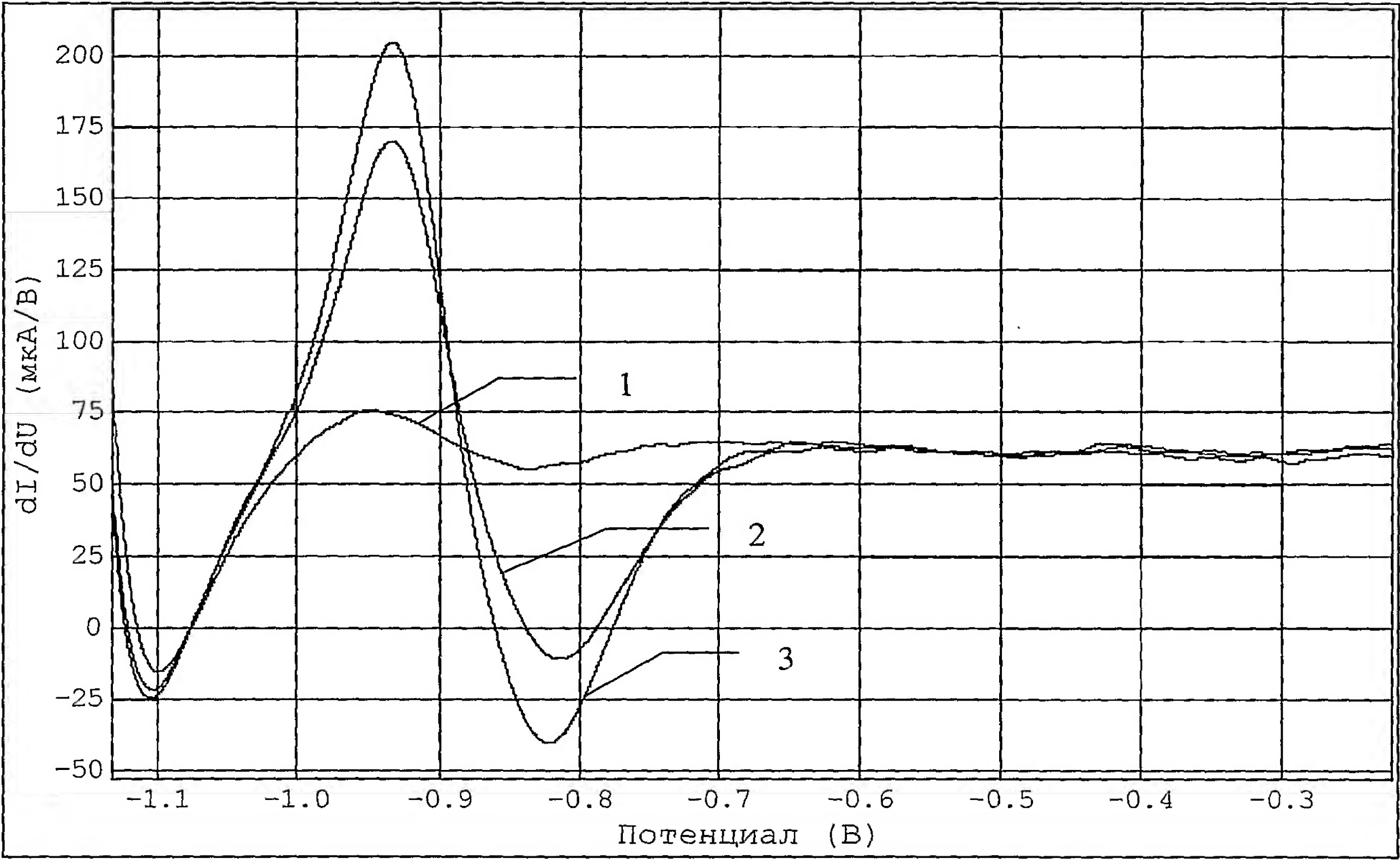
6/8



Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8